Beschreibung

Verfahren zur Abscheidung von Verbindungen auf einem Substrat mittels metallorganischer Gasphasendeposition

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Verbindungen auf einem Substrat mittels metallorganischer Gasphasendeposition.

5

10

15

20

25

Die metallorganische Gasphasendeposition (metal organic chemical vapor deposition: MOCVD) ist ein Verfahren zur Herstellung komplex aufgebauter Schichtstrukturen, wie sie in Bauelementen, z.B. Lasern, Hochgeschwindigkeitstransistoren für Handys oder Leuchtdioden verwendet werden. Im Gegensatz zum bekannten Silizium bestehen diese Strukturen nicht nur aus einem, sondern aus zwei oder auch mehr Elementen. Sie werden daher auch als Verbindungshalbleiter bezeichnet. Die metallorganische Gasphasendeposition findet in einer sogenannten MOCVD-Anlage statt.

Mit der MOCVD-Anlage können unter anderem Nitridschichten abgeschieden werden, die aus zwei Elementen, wie z.B. GaN, InN oder AlN oder aus mehreren Elementen, wie z.B. GaInN oder AlGaN bestehen. Diese Verbindungen werden als binäre bzw. ternäre Systeme bezeichnet. Für die einkristalline Abscheidung von Nitrid-Verbindungen werden Saphir (Al_2O_3) oder Siliziumcarbid (SiC) oder Silizium, die ähnliche Kristalleigenschaften wie die Nitride aufweisen, als Substrate verwendet.

Die Gruppe III-Nitride, spannen durch ihre Vertreter ein Halbleitersystem mit direkter Bandlücke von 1,9 eV WO 2004/085702 PCT/DE2004/000315

für das InN bis 6,2 eV für das AlN auf.

Diese Nitridschichten sind wirtschaftlich sehr bedeutsam, da sie durch elektrische Anregung den blauen Teil des sichtbaren Spektrums entsenden können und daher zur Realisierung optoelektronischer Bauelemente in dem entsprechenden Energiebereich nutzbar gemacht werden. Als ein Beispiel hierfür seien pn-Leuchtdioden auf Basis von GaN genannt.

5

10

15

20

25

30

Zur metallorganischen Gasphasendeposition von Nitridschichten benötigt man gasförmige Verbindungen von Gallium, Indium oder Aluminium sowie NH3 als sogenannte Precursor. Im Falle von Gallium wird eine metallorganische Verbindung, z.B. Trimethylgallium (TMG), verwendet. Mittels eines Trägergases, z.B. Wasserstoff, werden die Precursor in einen Reaktionsraum der Anlage eingebracht. Dort befindet sich das Substrat, eine einkristalline, sehr dünne Scheibe (Wafer), die erhitzt wird. Der Wafer ist auf einem sogenannten Suszeptor drehbar gelagert, um eine gleichmäßige Verteilung von Temperatur und Precursor in der Gasphase über dem Substrat zu erzielen. Über Infrarotstrahler oder eine Hochfrequenzheizung werden der Suszeptor und das Substrat geheizt. Die Temperatur am Substrat reicht bis ca. 1500°C, je nachdem, welches Materialsystem abgeschieden wird. Dieser Bereich wird auch als heiße Zone bezeichnet.

Zur Abscheidung auf dem Substrat, werden die Precursor umgesetzt. Dies geschieht zum Teil schon in der Gasphase durch die Hitze, die vom Substrat ausgeht, oder durch Zusammenstöße mit den Molekülen des Trägergases. Die Molekül-Bruchstücke setzen sich auf der Substrat-

oberfläche ab. Infolge der hohen Temperatur zersetzen sich die ursprünglichen Precursorverbindungen und reagieren je nach eingesetzten Edukten neu, z.B. zu GaN, InN oder AlN. Auf diese Weise wächst auf dem Wafer Atomlage für Atomlage eine neue Schicht aus GaN, InN oder AlN auf. Die Reste der Ausgangsmoleküle, beispielsweise Methylgruppen vom TMG und Wasserstoff, verbinden sich teilweise miteinander zu Methan. Nicht abgeschiedene Moleküle und Molekülbruchstücke lösen sich von der Oberfläche, werden wie das Methan vom Trägergasstrom erfaßt und aus der MOCVD-Anlage in ein Gasreiniqungssystem, den sogenannten Scrubber gespült.

5

10

15

20

25

30

MOCVD-Anlagen weisen hierzu zwei Gaseinlässe und Möglichkeiten zur Teilung der einzuleitenden Gasströme
auf, da eine sofortige Mischung innerhalb der Anlage
wegen der Bildung von Säure-Base-Addukten häufig unerwünscht ist. Hierzu ist eine Teilerplatte hinter den
Gaseinlässen der Anlage derartig angeordnet, daß die
MOCVD-Anlage in einen oberen und einen unteren Raum
kompartimentiert wird. Außerhalb der Anlage sind Gassammelleitungen angeordnet, die zu den Vorratsbehältern
führen. In diesen Vorratsbehältern werden die Ausgangsstoffe, also einerseits Metallorganika und andererseits
Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindungen, aufbewahrt.

Nachteilig ist es bisher nicht möglich, Gase flexibel auf die Kompartimente innerhalb der Anlage zu verteilen.

Bei der verfahrenstechnischen Herstellung von z.B. Gruppe-III-Nitridschichten mittels Gasphasendeposition in MOCVD-Anlagen werden die Precursor somit mittels ihrer Trägergase (H₂, N₂, Argon) jeweils separat in die Anlage eingeleitet. Die Gasströme werden erst in der heißen Zone der Anlage gemischt. Um die Stabilisierung der Nitrid-Oberfläche zu gewährleisten, an der bevorzugt bei Wachstumstemperatur der Stickstoff inkongruent verdampft, wird das Trägergas/NH₃-Gemisch (Gruppe V-Verbindung) gemäß Stand der Technik örtlich gesehen näher zur Wachstumsoberfläche auf dem Substrat eingebracht als das Trägergas/Metallorganikum-Gemisch. Dies hat zur Folge, dass durch die heiße Oberfläche des Substrats Stickstoff aus Ammoniak freigesetzt wird und für die Reaktion auf dem Substrat zur Verfügung steht. Diese Vorgehensweise wird auch für Abscheidungen anderer Verbindungen gewählt.

5

10

15

20

25

30

Nachteilig lagern sich im genannten Fall die gebildeten Nitride aber als parasitäre Depositionen auch an den heißen Wänden der Anlage rasch ab. Die Beschaffenheit und die Dicke der Depositionen ändern sich im Laufe des Verfahrens. Die Depositionen verändern das Wachstum auf dem Substrat durch katalytische Zerlegung der Ausgangsverbindungen und verursachen eine Verarmung in der Gasphase. Da die abgeschiedenen Verbindungen dunkel gefärbt sind, beeinflußt dies die Gasphasen- und die Oberflächentemperatur über dem Substrat. Die Nitridschichten können daher nicht reproduzierbar auf dem Substrat abgeschieden werden.

Die parasitäre Deposition blättert zudem nach kurzer Zeit ab. Die Partikel fallen von mit parasitärer Deposition belegten Bauteilen der Anlage auf das Substrat bzw. die Probe und beeinflussen nachteilig die Eigenschaften der dort aufgebrachten Schicht (en).

WO 2004/085702 PCT/DE2004/000315

Als Lösung dieser Probleme könnten die mit parasitärer Deposition belegten Bauteile der Anlage, die mit dem Substrat in Verbindung stehen, ausgetauscht oder gereinigt werden, sobald sich dort eine kritische parasitäre Deposition abgelagert hat.

Dies ist aber nachteilig teuer, da die Anlage in der Zwischenzeit nicht benutzt werden kann.

5

10

15

20

25

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abscheidung von Verbindungen auf einem Substrat mittels metallorganischer Gasphasendeposition bereit zu stellen, ohne dass parasitäre Deposition auftritt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Patentanspruch 1 und durch eine MOCVD-Anlage mit den Merkmalen von Patentanspruch 15 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Patentansprüchen.

Erfindungsgemäß wird bei dem Verfahren ein erstes Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einem Metallorganikum sowie ein zweites Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einer Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindung verwendet, wobei beide Gemische separat in eine Anlage zur Abscheidung der Verbindung auf dem Substrat eingeleitet werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metallorganikum zwischen das Substrat und der Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindung eingeleitet wird. Das mindestens eine Metallorganikum wird also örtlich gesehen näher an das Substrat geleitet, als die Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindung.

Vorteilhaft wird dadurch bewirkt, daß die Dicke an parasitärer Deposition erheblich vermindert wird, da die Abscheidung nur dort vollzogen wird, wo sie erwünscht ist, nämlich auf dem Substrat. Die Abscheidungsrate wird regelmäßig erhöht und die Schichten sind hochrein im Vergleich zu Schichten, die gemäß Stand der Technik abgeschieden wurden.

5

10

Die Partikelbildung an den Wänden und an der Decke der Anlage wird auf ein Minimum reduziert. Es können reproduzierbar viele Schichten abgeschieden werden, ohne dass mit parasitärer Deposition belegte Teile der Anlage aufwendig gewechselt werden müssen und ohne dass abgeschiedene Schichten durch abblätternde Deposition verunreinigt werden.

Als Metallorganikum kann eine Gruppe II- oder eine Gruppe III- oder eine Gruppe IV-Verbindung oder Mischungen hieraus gewählt werden. Nur beispielhaft seien Barium-Strontium-Verbindungen (Gruppe II) oder Trimethylgallium, Trimethylaluminium und Trimethylindium (Gruppe III) oder Titanisopropoxid (Gruppe IV) als Metallorganika genannnt.

Als Gruppe V-Verbindung kann NH_3 und / oder AsH_3 und / oder PH_3 und als Gruppe VI-Verbindungen Sauerstoff oder Diethytellur gewählt werden.

Selbstverständlich ist das Verfahren aber nicht auf die Wahl derartiger Verbindungen eingeschränkt. Vielmehr kann das Verfahren grundsätzlich zur Abscheidung von Verbindungen auf einem Substrat mittels metallorganischer Gasphasendeposition verwendet werden.

Als Trägergas für die Verbindungen kommt Wasserstoff und / oder Stickstoff und / oder Argon in Betracht.

5

10

15

20

25

Zur Abscheidung von z.B. GaN kann Trimethylgallium als Gruppe III-Verbindung und NH₃ als Gruppe-V-Verbindung mit jeweils Wasserstoff als Trägergas gewählt werden. Dabei wird das Metallorganikum/Trägergas-Gemisch zwischen dem Substrat und dem NH₃/Trägergas-Gemisch eingeleitet. Es ist aber ohne Einschränkung der Erfindung möglich, das erfindungsgemäße Verfahren auf andere Verbindungen zu übertragen, um parasitäre Deposition zu vermeiden.

Eine MOCVD-Anlage weist mindestens zwei Gaseinlässe auf. Einen ersten für ein erstes Gemisch und mindestens einen zweiten für ein weiteres Gemisch. Die Gase selbst befinden sich in Vorratsbehältern. Zwischen den Gaseinlässen der Anlage und den Vorratsbehältern für die Gase sind erfindungsgemäß Mittel, insbesondere mindestens zwei Drei-Wege-Ventile in sogenannten Gassammelleitungen angeordnet. Es können aber auch geeignete Schnellverschlusskupplungen angeordnet sein.

Dies bewirkt vorteilhaft, daß die Anlage an die Vorratsbehälter angeschlossen werden kann und die Gase je
nach Bedürfnissen flexibel in verschiedene Kompartimente der MOCVD-Anlage eingeleitet werden können, ohne
dass die Anlage umständlich von den Vorratsbehältern
getrennt und neu verbunden werden muß.
Mit anderen Worten, der Betreiber einer solchen Anlage
ist in der Lage, Gase nach seinen Vorstellungen bequem
und flexibel in die Teile der Anlage zu leiten, wo sie

benötigt werden. Dadurch können die Gaseinlässe für die Gasgemische schnell miteinander vertauscht werden.

Es ist aber auch denkbar, zu diesem Zweck andere bauliche Veränderungen an der Anlage vorzunehmen.

5 Im weiteren wird die Erfindung an Hand einiger Ausführungsbeispiele und der beigefügten 5 Figuren näher beschrieben.

10

15

20

Figur 1 zeigt schematisch eine MOCVD-Anlage gemäß Stand der Technik mit zwei Gaseinlässen 4, 5 für ein oberes und ein unteres Kompartiment. Die Precursor werden durch eine Teilerplatte 1 voneinander getrennt an ein zu beschichtendes Substrat 2 geführt. Die MOCVD-Anlage ist durch die Teilerplatte 1 in einen oberen und einen unteren Raum hinter den Gaseinlässen 4, 5 kompartimentiert. Das Substrat 2 kann beispielsweise ein zwei Zoll-Wafer sein. Selbstverständlich ist das Verfahren aber nicht auf etwaige Größen oder Formen des Substrats eingeschränkt. Das Substrat 2 ist in einem Suszeptor 6 eingebracht, der hier als drehbarer Teller ausgeführt ist. Die Wände der Anlage sind nur angedeutet. Das heißt, dass im vorliegenden Fall nur eine Wand 3 dargestellt wurde. Die in Blickrichtung gesehen vordere Wand sowie die Decke sind nicht dargestellt, um einen Einblick in die Anlage zu gewährleisten.

Fig. 2 ist ein Querschnitt durch die Anlage entlang einer gedachten Linie zwischen den Gaseinlässen und einer Kühlung 7 vor dem Suszeptor (nicht dargestellt). Die Kühlung 7 ist in Fig. 2 nur angedeutet. Im vorliegenden Fall wird der Gaseinlass 5 durch das Metallorgani-

PCT/DE2004/000315

5

20

25

30

kum/Trägergas-Gemisch (TMG/H₂) und der Gaseinlaß 4 durch das NH₃/Trägergasgemisch (NH₃/H₂) belegt. Nach dem Eintritt der Gase in die Anlage bleiben die beiden Gasströme zunächst durch die Teilerplatte 1 voneinander getrennt, bis sie hinter der Teilerplatte 1 vermischt werden und an das Substrat auf dem Suszeptor gelangen. Das Metallorganikum/Trägergas-Gemisch wird erfindungsgemäß zwischen das Substrat und das NH₃/Trägergasgemisch geleitet.

10 Fig. 3 zeigt die Vermischung der Reaktanden oberhalb der angedeuteten Kühlung 7 kurz vor dem Suszeptor 6.

Das dichtere Ammoniak/Trägergas-Gasgemisch diffundiert in Richtung des Substrats auf dem Suszeptor 6, wo es sich mit dem Metallorganikum/Trägergasgemisch vermischt. Auf und vor dem Substrat, das die Zerlegung der Precursor katalytisch beschleunigt, kommt es zur Abscheidung von GaN. Die Gesamtgasmischung erreicht nicht die Decke der Anlage, so dass dort die parasitäre Deposition an GaN vermieden wird.

Fig. 4a stellt den Verlauf der Abscheidungen von GaN dar, wie sie im Stand der Technik auftritt. Die X-Achse zeigt die lokalen Koordinaten entlang eines Substrates bzw. eines Wafers. Der Wafer ist durch den schwarzen Balken angedeutet. Die Abscheidungsrate beträgt nach einer Stunde nur ca. 1,3 Mikrometer GaN.

Das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem das TMG/H_2 -Gemisch erfindungsgemäß zwischen das Substrat und das NH_3/T rägergasgemisch, also örtlich gesehen näher an das Substrat geleitet wird, ermöglicht eine durchschnittlich viel höhere Abscheidungsrate von ca. 4 bis 5 Mik-

WO 2004/085702 PCT/DE2004/000315

rometer GaN. Auf Grund des drehbaren Suszeptors 6 vollzieht sich die Abscheidung gleichmäßig auf dem Wafer (Fig. 4b). Die hohen Abscheidungsraten vor dem Wafer ermöglichen eine Abscheidung von GaN mit sehr hoher Reinheit auf diesem Wafer.

5

10

15

20

25

Die hohe Abscheidungsrate kommt im letzteren Fall dadurch zustande, dass die Gasphase nicht durch parasitäre Deposition an den Anlagenwänden verarmt. Die Gase stehen also der Abscheidung auf dem Substrat zur Verfügung.

Die in den Figuren 2 bis 4 dargestellte Abscheidung von GaN ist nur beispielhaft.

Als ein weiteres Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren sei die Abscheidung von Zinktellurid genannt.

Dabei wird zwischen Substrat und der Gruppe VI
Verbindung Diethyltellur die Gruppe II-Verbindung Dimethylzink in die Anlage eingeleitet.

Es ist auch möglich, zur Abscheidung für das Dielektrikum (Ba, Sr)-Titanat ein Gemisch aus zwei oder drei Metallorganika zwischen Sauerstoff und dem Substrat in
die Anlage einzuleiten. Die Metallorganika umfassen
z.B. ein Gemisch aus Diketonaten des Barium und Strontium sowie Alkoxiden des Titan, z.B. Titanisopropoxid.
Dabei wird zwischen Substrat und Sauerstoff als Gruppe
VI-Verbindung das Gemisch aus Metallorganika in die Anlage eingeleitet.

Es ist darüber hinaus möglich zur Herstellung der jeweiligen Schichtverbindungen jeweils geeignete Kombina-

PCT/DE2004/000315

5

10

15

20

25

30

tionen von Metallorganika und Gruppe V- bzw. Gruppe VI-Verbindungen, wie in Tab. 1 angegeben, auszuwählen.

Fig. 5 zeigt eine Umschaltvorrichtung für die Gaseinlässe einer MOCVD-Anlage.

Die Sammelleitung 52 ist mit einem Vorratsbehälter (nicht dargestellt) für ein Trägergas/Metallorganikum-Gasgemisch verbunden und wird auf das pneumatische 3/2-Wege-Ventil V2 geführt. Die Sammelleitung 51 ist mit einem Vorratsbehälter für ein Trägergas/Gruppe V- oder Gruppe VI-Gasgemisch verbunden und wird auf das pneumatische 3/2-Wege-Ventil V1 geführt. Die Ventile V1 und V2 sind über die Leitungen mit dem oberen Kompartiment 4' und dem unteren Kompartiment 5' der Gaseinlässe verbunden. Im drucklosen Zustand ist V2 zum oberen Kompartiment 4' und V1 zum unteren Kompartiment 5' hin geöffnet (s. Fig. 5). Die Gase werden wie im Stand der Technik in die Anlage geleitet.

Beide Ventile V1 und V2 werden mit nur einer N_2 -Druck-leitung 53 über ein handbetriebenes Ventil V3 umgeschaltet. Das Gemisch aus Trägergas (en) und mindestens einem Metallorganikum wird dann unter Druck in Kompartiment 5' geleitet, also zwischen einem Substrat auf einem Suszeptor 6 und einem Gemisch aus Trägergas (en) und mindestens einer Gruppe V oder Gruppe VI-Verbindung. Letztgenanntes Gasgemisch wird dann in Kompartiment 4' geleitet. Die Teilerplatte 1 ist in Fig. 5 nur angedeutet und führt wie in den Figuren 1 bis 3 gezeigt fast bis zum Suszeptor 6.

Somit ist gewährleistet, dass niemals die unterschiedlichen Gasgemische gleichzeitig auf ein und dasselbe WO 2004/085702

Kompartiment 4', 5' gegeben werden können. Eine derartige Verbesserung erlaubt eine sichere und zugleich flexible Zuleitung der Gasgemische in das obere und untere Kompartiment 4', 5' der Anlage.

5 Teileliste:

- 3/2-Wegeventile (V1, V2): 1/4 Zoll VCR-FFF
- 3/2-Wegeventil (V3) handbetätigt, Schalttafel-Einbauventil (Bosch) 0820 402 024 3/2 WV NG4 (1/8 Zoll)
- Edelstahlrohr 1/8 Zoll elektropoliert
- Pneumatikschlauch 1/8 Zoll

Tabelle 1			
Schichtverbindung	Metallorganikum	Gruppe V-/ Gruppe VI-Verbindung	Trägergas
Aluminiumgalliumarsenid ((AlGa)As)	aluminium), TEAI m), TMGa 1), TEGa	AsH ₃ (Arsin), TBAs (Tertiärbutylarsin)	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumarsenid (GaAS)	ТМGа, ТЕGа	AsH ₃ , TBAs	H ₂ , N ₂ , Ar
(S)	TMAI, TEAI	AsH ₃ , TBAs	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumindiumarsenid ((Galn)As)	TMGa, TEGa, TMIn	AsH3, TBAs	Hz, Nz, Ar
Aluminiumindiumarsenid ((AlIn)As)	TMAI, TEAI, TMIn	AsH ₃ , TBAs	H ₂ , N ₂ , Ar
Indiumphosphid (InP)	TMIn	PH ₃ , TBP	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumgalliumindium- phosphid ((AlGaIn)P)	TMAI, TEAI, TMGa, TEGa, TMIn (Trimethylindium)	PH ₃ (Phosphln), TBP (Tertiärbutylphosphin)	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumindiumphosphid ((GaIn)P)	TMGa, TEGa, TMIn	PH ₃ , TBP	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumindiumphosphid ((Alln)P)	TMAI, TEAI, TMIn	PH ₃ , TBP	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumindiumarsenidphosphid ((Galn)(AsP))	TMGa, TEGa, 'TMIn	AsH ₃ , TBAs, PH ₃ , TBP	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumgalliumindiumarsenid- TMAI, TEAI, phosphid ((AlGaIn)(AsP))	TMAI, TEAI, TMGa, TEGa, TMIn	AsH ₃ , TBAs, PH ₃ , TBP	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumnitrid (AIN)	TMAI, TEAI	NH ₃ (Ammoniak)	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumnitrid (GaN)	TMGa, TEGa	NH ₃	H ₂ , N ₂ , Ar
Indiumnitrid (InN)	TMIn .	NH ₃	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumgalliumindiumnitrid ((AlGaIn)N)	TMAI, TEAI, TMGa, TEGa, TMIn	NH ₃	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumindiumnitrid ((Galn)N)	TMGa, TEGa, TMIn	NH ₃	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumantimonid (GaSb)	TMGa, TEGa	TMSb (Trimethylantimon), TESb (Triethylantimon)	H ₂ , N ₂ , Ar

Fortsetzung von Tabelle 1	.e 1		
Aluminiumantimonid (AISb)	TMAI, TEAI	TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Indiumantimonid (InSb)	TMin	TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Aluminiumindiumantimonid ((Alln)Sb)	TMAI, TEAI, TMIn	TMSb, TESb	H2, N2, Ar
Galliumindiumantimonid ((Galn)Sb))	TMGa, TEGa, TMIn	TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumarsenidantimonid (Ga(AsSb))	TMGa, TEGa	AsH ₃ , TBAs, TMSb, TESb	Hz, Nz, Ar
Aluminiumarsenidantimonid (Al(AsSb))	TMAI, TEAI	AsH ₃ , TBAs, TMSb, TESb	H2, N2, Ar
Indiumarsenidantimonid (In(AsSb))	TMIn	AsH ₃ , TBAs, TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumindiumarsenidantimonid ((Galn)(AsSb))	TMGa, TEGa, TMIn	AsH ₃ , TBAs, TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Galliumphosphidantimonid (Ga(PSb))	TMGa, TEGa	PH ₃ , TBP, TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Indiumphosphidantimonid (In(PSb))	TMIn	PH ₃ , TBP, TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Indiumphosphidarsenid- antimonid (In(PAsSb))	TMIn	PH ₃ , TBP, AsH ₃ , TBAs, TMSb, TESb	H ₂ , N ₂ , Ar
Cadmiumtellurid (CdTe)	DMCd (Dimethylcadmium)	DETe (Diethyltellur), DMTe (Dimethyltellur), DIPte (Diisopropyltellur)	H ₂ , N ₂ , Ar
Quecksilbertellurid (HgTe)	Hg (Quecksilber)	DETe	H ₂ , N ₂ , Ar
Cadmiumquecksilbertellurid ((CdHg)Te)	DMCd; Hg	DETe	H ₂ , N ₂ , Ar
Zinksulfid (ZnS)	DMZn (Dimethylzink), DEZn (Diethylzink)	H ₂ S (Schwefelwasserstoff), DES (Diethylschwefel), DTBS (Ditertiärbutylschwefel)	H ₂ , N ₂ , Ar
Zinkselenid (ZnSe)	DMZn (Dimethylzink), DEZn (Diethylzink)	DMSe (Dimethylselen), DESe (Diethylselen), DIPSe (Diisopropylselen), DTBSe (Ditertiärbutylselen)	H2, N2, Ar

15

Fortsetzung von Tabelle 1

Bariumstrontiumtitanat	Ba(thd)2, Sr(thd)2,	O ₂ (Sauerstoff), O ₃ (Ozon),	N ₂ , Ar
((BaSr)TiO ₃)	(Barium/Strontiumtetramethyl-heptandionat),		
	Ba(hfa) ₂ , Sr(hfa) ₂ ,		
	(Barium/Strontiumhexafluoroacetylacetonat),		
	TIP (Titantetrakisisopropoxid), TTB		
	(Titantetrakistertiärbutoxid),		•
Bielzirkonattitanat (Pb(ZrTi)O ₃)	TEL (Tetraethylblei), TBL (Tetraphenylblei)	O ₂ (Sauerstoff), O ₃ (Ozon),	
	Pb(thd)2 (Bleitetramethylheptandionat), ZTB	N ₂ O (Lachgas)	
	(Zirkontetrakistertiärbutoxld), ZIP		
	(Zirkontetrakisisopropoxid), TIP, TTB		
Bariumtitanat (BaTiO ₃)	Ba(thd) ₂ , Ba(hfa) ₂ , TIP, TTB	O ₂ (Sauerstoff), O ₃ (Ozon),	
•		INSO (Lavingas)	
Bleibariumtitanat ((PbBa)TiO ₃)	TEL, TBL, Pb(thd)2, Ba(thd)2, Ba(hfa)2, TIP,	O ₂ (Sauerstoff), O ₃ (Ozon),	
	ТТВ	N ₂ O (Lachgas)	
Bleibariumzirkonattitanat	TEL, TBL, Pb(thd)2, Ba(thd)2, ZTB, ZIP,	O ₂ (Sauerstoff), O ₃ (Ozon),	
((PbBa)(ZrTi)O ₃)	Ba(hfa) ₂ , TIP, TTB	N ₂ O (Lachgas)	
Hafniumoxid (HfO ₂)	Hf(NR ¹ R ²) ₄ (Hafnlumamides) z.B.:	O ₂ (Sauerstoff), N ₂ O	
	Hafniumdimethylamid, Hafniumdiethylamid,	(Lachgas)	
*****	Hafniummethylethylamid;		•
	Hf(OR)4 (Hafniumalkoxides) z.B:		
	Hafniummethoxid, Hafniumtertärbutoxid		
	Hf(ONR₂)₄(Hafniumhydroxylamid) z.B.		
	Hafniumhydoxyldiethylamid;		
	Hf(O'Bu) ₂ (mmp) ₂ Hafniumditertiätbutyloxid-di(1-		
	methoxy-2-methyl-2-propanolat und Hf(mmp)4:		
	Hafnium tetra-(1-methoxy-2-methyl-2-		
	propanolat)		

5

10

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Abscheidung von Verbindungen auf einem Substrat mittels metallorganischer Gasphasendeposition und einem ersten Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einem Metallorganikum sowie einem zweiten Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einer Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindung, wobei beide Gemische separat in eine MOCVD-Anlage geleitet werden, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einem Metallorganikum zwischen das Substrat und das zweite Gemisch aus mindestens einem Trägergas und mindestens einer Gruppe V- oder Gruppe VI-Verbindung in die Anlage geleitet wird.
- 15 2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 für das erste Gemisch mindestens eine Gruppe IIVerbindung als Metallorganikum gewählt wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 gekennzeichnet durch
 Dimethylzink als Metallorganikum.
 - 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch
 (Ba, Sr)-Verbindungen als Metallorganika.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das erste Gemisch mindestens eine Gruppe III-Verbindung als Metallorganikum gewählt wird.

15

- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Trimethylgallium und / oder Trimetylaluminium und / oder Trimethylindium als Metallorganika.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das erste Gemisch mindestens eine Gruppe IV-Verbindung als Metallorganikum gewählt wird.
- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 10 gekennzeichnet durch
 Titanisopropoxid als Metallorganikum.
 - 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 AsH₃ und /oder PH₃ und /oder NH₃ als Gruppe VVerbindung gewählt wird.
 - 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Sauerstoff oder Diethyltellur als Gruppe VI-Verbindung gewählt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 III/V-Verbindungen und / oder II/VI-Verbindungen abgeschieden werden.
- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 25 dadurch gekennzeichnet, dass
 GaN, AlN oder InN oder Legierungen dieser Verbindungen abgeschieden werden.
 - Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

Oxide, insbesondere (Ba, Sr)-Titanat abgeschieden werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägergas Wasserstoff und / oder Stickstoff und / oder Argon verwendet wird.

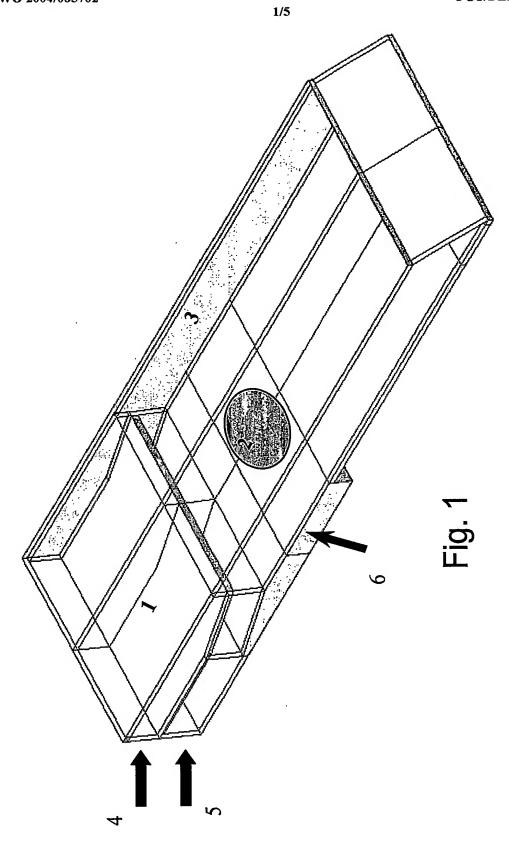
5

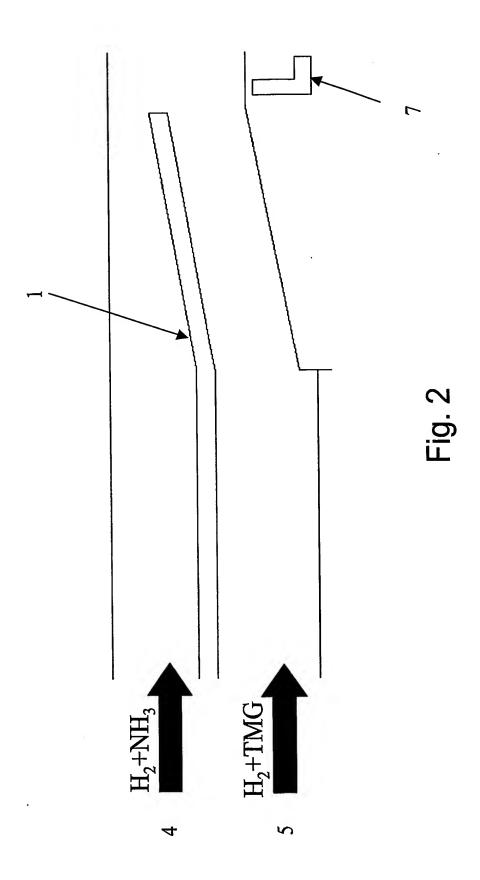
10

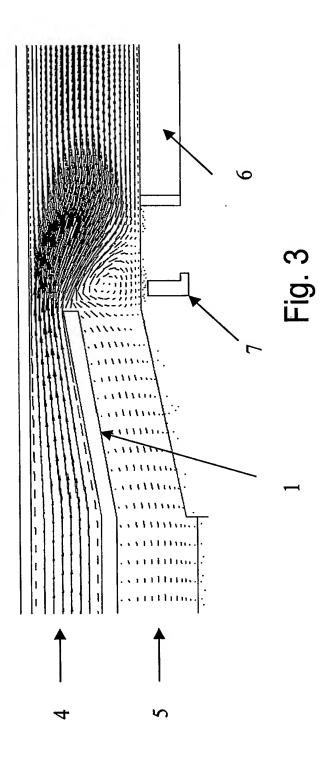
15

- 15. MOCVD-Anlage für die Gasphasendeposition mit mindestens zwei Gaseinlässen (4, 5), gekennzeichnet durch Mittel zur flexiblen Einleitung von Gasen in die Anlage.
- 16. MOCVD-Anlage nach Anspruch 15,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 zwischen den Gaseinlässen (4, 5) und den Vorratsbehältern für in die Anlage einzuleitenden Gase Gassammelleitungen (51, 52, 53) mindestens zwei Ventile (V1, V2, V3) angeordnet sind.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
 dadurch gekennzeichnet, dass

 20 SiC, Saphir, Silizium, InP (Indiumphosphid), InAs
 (Indiumarsenid), GaAs (Galliumarsenid), GaN (Galliumnitrid), AlN (Aluminiumnitrid), GaSb (Galliumantimonid) und / oder GaP (Galliumphosphid) als Substrate gewählt werden.







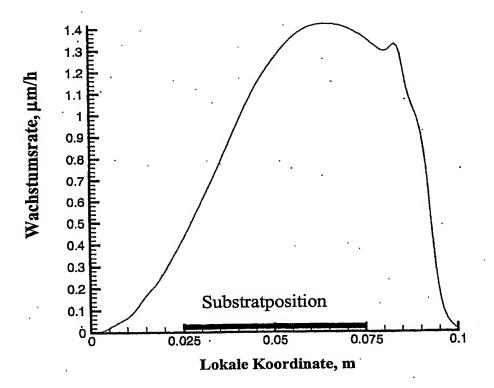


Fig. 4a

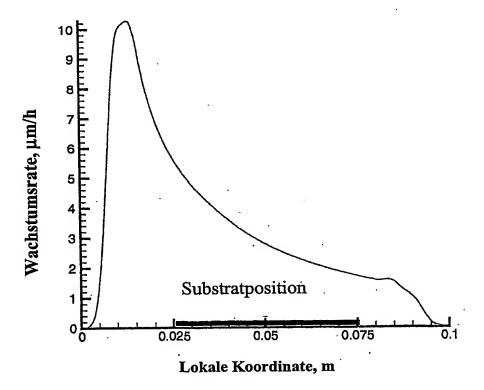
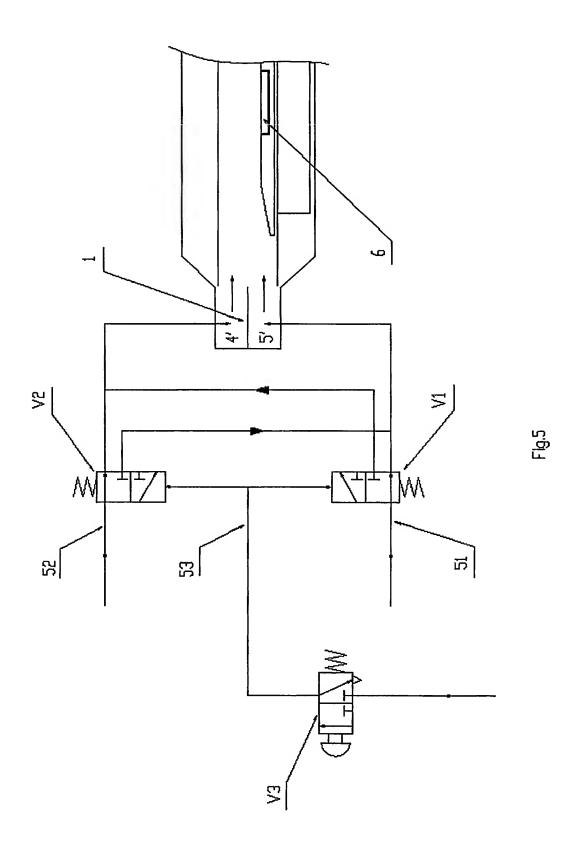


Fig. 4b

ERSATZBLATT (REGEL 26)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C16/455 C23C16/44 C23C16/30 C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Odiogory —	Onadon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Heisvail to dailt No.
X	US 2001/021593 A1 (TAKAMATSU YUKICHI ET	1,5,6,9,
^	AL) 13 September 2001 (2001-09-13)	11,12,
	(3332 337)	14,17
•	abstract; figure 1; example 1	
	paragraphs '0009!, '0010!, '0033!, '0059! - '0065!	
Υ .	0009: - 0000:	2,3,7,10
•		2,0,7,10
Χ .	EP 1 207 215 A (NGK INSULATORS LTD)	1,5,6,9,
	22 May 2002 (2002-05-22)	11,12,
	chatuaat	14,17
	abstract paragraphs '0007! - '0010!, '0014!,]
	'0024!, '0028!	<u> </u>
Υ	····, ····	2,3,7,10
	-/	
		•

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 July 2004	Date of mailing of the international search report 23/07/2004
Name and malling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Hintermaier, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/DE2004/000315

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 494 521 A (MATSUI YASUSHI ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27)	15,16
	abstract; figure 1 column 6, line 31 - line 41 	2,3,7,10
X	EP 1 108 468 A (IPS LTD) 20 June 2001 (2001-06-20) abstract; figure 1 paragraph '0002!	15,16
A	DE 101 18 130 A (AIXTRON AG) 17 October 2002 (2002-10-17) paragraphs '0020!, '0035!; figures 1,2,4,7	1-17
	:	
	·	
	·	
	-	
	210 (continuation of second sheet) (January 2004)	1

HAT EINIA HOMAE BEARON INER OINT

Information on patent family members

national Application No PCT/DE2004/000315

Patent document dted in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2001021593	13-09-2001	JP	2001250783	Α	14-09-2001
		CN	1316546	Α	10-10-2001
		TW	483053	В	11-04-2002
EP 1207215	22-05-2002	JP	2002151419	Α	24-05-2002
		EP	1207215	A2	22-05-2002
		TW	535220	В	01-06-2003
		US	2002094682	A1	18-07-2002
US 5494521	27-02-1996	JP	2646931	B2	27-08-1997
		JP		Ā	16-04-1993
		US	5308433	Α	03-05-1994
EP 1108468	20-06-2001	KR	2001056876	Α	04-07-2001
		AT	268217	T	15-06-2004
	,	DE		D1	08-07-2004
		EP	1108468	A1	20-06-2001
		JP	3481586	B2	22-12-2003
	•	JP		Α	10-08-2001
	•	SG		A1	20-08-2003
		, TW		В	01-12-2001
		US	2002134307	A1	26-09-2002
DE 10118130	A 17–10–2002	DE	10118130	A1 .	17-10-2002
		WO	02083978		24-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen PCT/DE2004/000315

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C23C16/45 C23C16/44 C23C16/40 C23C16/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ C23C$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

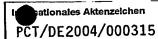
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 2001/021593 A1 (TAKAMATSU YUKICHI ET AL) 13. September 2001 (2001-09-13) Zusammenfassung; Abbildung 1; Beispiel 1 Absätze '0009!, '0010!, '0033!, '0059!	1,5,6,9, 11,12, 14,17
Υ	- '0065!	2,3,7,10
X	EP 1 207 215 A (NGK INSULATORS LTD) 22. Mai 2002 (2002-05-22)	1,5,6,9, 11,12, 14,17
	Zusammenfassung Absätze '0007! - '0010!, '0014!, '0024!,	
Y	· 0028! 	2,3,7,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 *T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juli 2004	23/07/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedlensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Hintermaier, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



		E2004/000315
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Dett. Alispidor Ni.
(US 5 494 521 A (MATSUI YASUSHI ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27)	15,16
	Zusammenfassung; Abbildung 1 Spalte 6, Zeile 31 - Zeile 41	2,3,7,10
	EP 1 108 468 A (IPS LTD) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Zusammenfassung; Abbildung 1 Absatz '0002!	15,16
	DE 101 18 130 A (AIXTRON AG) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Absätze '0020!, '0035!; Abbildungen 1,2,4,7	1–17
		·
		·

Angaben zu Veröffentlichengen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000315

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001021593 A1	13-09-2001	JP CN TW	2001250783 A 1316546 A 483053 B	14-09-2001 10-10-2001 11-04-2002
EP 1207215 A	22-05-2002	JP EP TW US	2002151419 A 1207215 A2 535220 B 2002094682 A1	24-05-2002 22-05-2002 01-06-2003 18-07-2002
US 5494521 A	27-02-1996	JP JP US	2646931 B2 5094956 A 5308433 A	27-08-1997 16-04-1993 03-05-1994
EP 1108468 A	20-06-2001	KR AT DE EP JP SG TW US	2001056876 A 268217 T 60011215 D1 1108468 A1 3481586 B2 2001217232 A 98002 A1 466565 B 2002134307 A1	04-07-2001 15-06-2004 08-07-2004 20-06-2001 22-12-2003 10-08-2001 20-08-2003 01-12-2001 26-09-2002
DE 10118130 A	17-10-2002	DE WO	10118130 A1 02083978 A1	17-10-2002 24-10-2002